View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk
brought to you by CORE
provided by Tsukuba Repository

Studies on synthesis, isolation, structures and electronic properties of scandium cluster-encapsulated metallofullerenes and their derivatives

著者	山崎 裕子
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 4567, 2008.3.25 "February 2008"--Cover Includes bibliographical references
発行年	2008
URL	http://hdl.handle.net/2241/111055

【104】

氏　名（本籍）	山　崎　裕　子（千　葉　県）
学位の種類	博　　士（理　　学）
学位記番号	博　甲　第　4567　号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	**Studies on Synthesis, Isolation, Structures and Electronic Properties of Scandium Cluster-encapsulated Metallofullerenes and Their Derivatives** （スカンジウムクラスター内包フラーレンとその誘導体の合成，単離，構造および電子的特性に関する研究）

主　査	筑波大学教授	理学博士	赤　阪　　健
副　査	筑波大学教授	理学博士	関　口　　章
副　査	筑波大学教授	理学博士	大　塩　寛　紀
副　査	筑波大学教授	理学博士	市　川　淳　士

論　文　の　内　容　の　要　旨

本論文は，種々のスカンジウムクラスター内包フラーレンの合成，構造，化学反応性，電子的特性，さらには，それらの誘導体化について検討した結果を述べたものである。

$Sc_3N@C_{80}$ と $La_2@C_{80}$ の化学反応性

金属内包フラーレンの内包種が化学反応性に及ぼす影響を解明するため，同じケージ構造を有する $Sc_3N@C_{80}$ と $La_2@C_{80}$ のジシリランの光及び熱反応による比較検討した。その結果，内包種によって反応性に大きな違いが見られることを初めて見出し，またジシリランがケミカルプローブとして有用であることを示した。

$Sc_3N@C_{80}$ のビスシリル化

$Sc_3N@C_{80}$ は非常に安定で大量合成が可能な金属内包フラーレンであるため，その化学修飾は薬学，医学分野や材料科学的な応用など，多方面から注目されている。本研究では，ジシリラン付加体 $Sc_3N@C_{80}(Mes_2Si)_2CH_2$ を単離・精製し，その構造および電子的特性を明らかにした。$Se_3N@C_{80}$ 無置換体では内包された Sc_3N クラスターは C_{80} ケージ内を自由に回転することが報告されているが，$Sc_3N@C_{80}(Mes_2Si)_2CH_2$ では局在化していることを明らかとし，またケイ素置換基からの電子供与により電子豊富な金属内包フラーレンへと分子変換されたことが明らかとなった。

$Sc_3C_2@C_{80}(I_h)$ およびその誘導体の構造と電子的特性

Sc_3C_{82} は，粉末 X 線回折の MEM/Rietveld 解析から Sc_3 クラスターが C_{3v}，対称の C_{82} に内包された $Sc_3@C_{82}(C_{3v})$ であることが報告されていた。本研究では，常磁性である Sc_3C_{82} をアニオン体に変換し，その NMR 測定解析を行った。さらにアダマンチルカルベン反応による誘導体を合成し，その誘導体のスペクトル解析及び単結晶 X 線結晶構造解析を行い，その結果 Sc_3C_{82} の構造は，$Sc_3@C_{82}(C_{3v})$ でなく $Sc_3C_2@C_{80}(I_h)$ 構造であることを明らかとした。$Sc_3C_2@C_{80}(I_h)$ は，これまでに最多数とされる 5 個の原子を内包したフラーレンである。

$Sc_2C_2@C_{82}(C_{3v})$ およびその誘導体の構造と電子的特性

Sc_2C_{84}(III) は生成量の多い Sc 内包フラーレンとして注目されており，$Sc_2@C_{84}(D_{2d})$ 構造として報告され

ていた。本研究では，NMR 解析およびアダマンチル付加誘導体の単結晶 X 線結晶構造解析などにより，Sc_2C_{84}（III）が $Sc_2@C_{84}$（D_{2d}）構造ではなく，カーバイドを内包した $Sc_2C_2@C_{82}$（C_{3v}）構造であることを明らかとした。誘導体の ^{45}ScNMR 測定の解析などから，炭素ケージ内での Sc 原子の挙動についても明らかにした。

$Sc_2C_2@C_{82}$（C_{3v}）および $Sc_3C_2@C_{80}$（I_h）の内包 C_2 クラスターの分光学的研究

これまで種々の金属カーバイド内包フラーレンが合成され，その特異な内包構造が明らかにされているが，内包された C_2 の詳細な構造についてはほとんど明らかにされていない。金属カーバイド内包フラーレンの ^{13}C NMR 測定では C_2 の回転に由来するスピン回転相互作用により，C_2 の ^{13}C NMR シグナルの検出が困難とされていた。本研究では ^{13}C をエンリッチした $Sc_2C_2@C_{82}$（C_{3v}）および $Sc_3C_2@C_{80}$（I_h）を合成し ^{13}C NMR 測定を行った。その結果，両フラーレンにおいて内包された C_2 の ^{13}C NMR シグナルの検出に初めて成功した。また，$Sc_2C_2@C_{82}$（C_{3v}）の 2D INADEQIATE NMR 解析により，C_{82}（C_{3v}）ケージに由来する 17 本の ^{13}C NMR シグナルの帰属にも成功した。さらに温度可変 ^{13}C NMR 測定などにより，内包されたカーバイド C_2 の回転運動に関する知見を得た。

$Sc_2C_2@C_{84}$（D_{2d}）の構造と電子的特性

$Sc_2C_2@C_{84}$（D_{2d}）は初めて発見された金属カーバイド内包フラーレンで，^{13}C NMR 測定および MEM/Rietveld 法による構造解析が報告されている。しかしその興味ある構造や電子的特性はほとんど明らかにされていない。本研究では ^{13}C をエンリッチした $Sc_2C_2@C_{84}$（D_{2d}）を合成し，^{13}C NMR 測定を行つた。その結果，内包された C_2 のシグナル検出に成功し，ケミカルシフト値から炭素ケージの異なる $Sc_2C_2@C_{82}$（C_{3v}）内包された Sc_2C_2 カーバイドと構造が類似していることを示した。また，2D INADEQIATE NMR 解析により，C_{84}（D_{2d}）ケージの ^{13}C NMR シグナルの帰属に成功した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

Sp^2 炭素のみから成るかご構造を有するフラーレンの内部に，種々の金属原子を閉じ込めた金属内包フラーレンは，空フラーレンに無い新規な物理的，化学的特性を示す新炭素素材として非常に魅力ある物質群である。その中でも，スカンジウム内包フラーレンは，炭素ケージ構造及び内包種構造が他の金属内包フラーレンに比べて多様性を有するだけでなく，Sc_2C_2，Sc_3C_2，Sc_3N 等の金属クラスターを炭素ケージに閉じ込め，通常分子としては存在できない金属クラスターを安定に存在させることができるといった特徴を持つ。このため各々の構造や特性について多方面から非常に興味が持たれている。本研究では，種々のスカンジウムクラスター内包フラーレンの合成，構造，化学反応性，電子的特性，さらには，それらの誘導体化について検討を行い，炭素ケージ構造のみならず内包スカンジウムクラスターの構造や電子状態さらには動的挙動について解明したものであり，金属クラスター内包フラーレン化学分野において，高く評価されるものである。

よって，著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。